速 報

TiC-Co-Mo 系合金の反応焼結過程

久 高 克 也*・大 西 泰次郎*

Katsuya Kudaka and Taijiro Onishi: A Study on The Reaction and Sintering Processes in The Preparation of TiC-Co-Mo Cermet

The reaction and sintering processes in the preparation of TiC-12%Ni-12%Mo and TiC-12%Co-12%Mo cermets were studied by X-ray analysis, microscopy and measurements of the mechanical properties. As results, it was obtained that these processes, such as carbonization of Mo, diffusion of Mo to TiC, and solution of TiC to binder, are not substantially different in both the Ni and Co binder cermet. However, since the eutectic temperature (about 1370°C) of TiC-Co is higher than that (about 1280°C) of TiC-Ni, the densification of sintered body was slower in the Co binder cermet and completed at 1350° and 1400°C for the Ni and Co binder cermets, respectively.

On the other hand, grain growth of carbide began at about 1400°C in both the Ni and Co binder cermets. Therefore the optimum sintering temperature range is narrower in Co binder than in Ni binder cermet.

(Received November 9, 1970)

炭化チタン系サーメットは高硬度、耐蝕性、耐酸化性など優れた性質をもっており、構造材料あるいは耐摩耗工具として実用化されているが、その主体は TiC-Ni-Mo 系合金¹⁾である。本研究は新しい組成のサーメットとして TiC-Co-Mo 系合金を取り上げ、その焼結過程を TiC-Ni-Mo 系合金と比較しながら検討した。すなわち Ni 中の TiC, Mo₂C の 1250°C の溶解度が 5 および 8wt% であるのに対し、Co 中の溶解度は 1 および 13wt% であること²⁾、TiC-Ni の共晶温度が 1280°C であるのに対し TiC-Co では 1360°C である³⁾。従って TiC-Co-Mo 系合金の焼結の最適条件を把握するために結合材としての Co と Ni の差が反応焼結過程に及ぼす影響について考察した。

市販の平均粒度 1 μ の炭化チタン粉末と所定量の Co あるいは Ni 粉末、Mo 粉末をボールミルで湿式混合し重量比で TiC-12%Co-12%Mo および TiC-12%Ni-12%Mo とし、乾燥、成形した後、700°~1500°C の範囲の所定温度で真空中 1 時間焼結した。この試験片を X 線回折、見掛け密度、カタサおよび抗折力の測定、組織観察により解析し反応焼結過程を検討した。

Fig. 1 は X 線回折の結果をまとめたもので、温度の上昇に伴う Mo₂C, Mo のピークの強さ、TiC および結合

Fig. 1 Comparison of reaction processes of TiC-Ni-Mo and TiC-Co-Mo cermets.

* 三菱金属鉱業株式会社中央研究所 大宮市北袋町 1 丁目 287 番地

相の格子定数の変化を示し、これから TiC-Co-Mo 合金の焼結過程は本質的に TiC-Ni-Mo 合金と同じであることがわかる。焼結温度の上昇とともに Mo の一部は遊離炭素と反応して Mo_2C となり、残りの Mo と Mo_2C は 900°C より TiC に固溶し、Co バインダーでは 1200°C 、Ni バインダーでは 1300°C で消失する。炭化物相の格子定数は 1000°C までは余り変化しないが、 1000°C より減少し始める。これは 1000°C 付近から Mo 炭化物相に拡散し始め、それとともに TiC が結合相に溶解するためである。結合相の格子定数は $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で著しく増加するが、 1200°C 以上ではほぼ一定になる。 $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ 間の増加は TiC の結合相への溶解による*1。また全体に Ni の格子定数が Co より大きくなっているのは、Ni 中の TiC 溶解量が Co 中におけるより多いこと^{3,4)}による。

Fig. 2 は焼結温度に対する密度、硬さおよび抗折力の変化を示す。これらの性質の変化は焼結体の緻密化と一致しており、Ni バインダーでは約 1200°C から緻密化が始まり 1350°C で完了するが、Co バインダーで約 1250°C から緻密化が始まり 1400°C で完了する。これは液相発生温度が Ni バインダーの場合 1280°C 、Co バインダーでは 1360°C 付近にあると考えられ*2、液相発生とともに密度、カタサは増加し、Ni バインダーでは 1350°C 、Co バインダーでは 1400°C 付近で最大となり、また抗折力が最大になる温度は少し高温側にずれる。カタサおよび

Fig. 2 Relationship between sintering temperature and the mechanical properties of TiC-Ni-Mo and TiC-Co-Mo cermets.

抗折力はいずれの結合相においても 1400°C 以上の高温で減少する傾向にあるが、これは TiC の粒成長によるもので顕微鏡観察結果から裏付けられる。すなわち Ni バインダーでは TiC の粒成長は 1400°C 付近から始まるが⁸⁾、Co バインダーにおいても Photo. 1 に示したとおり 1400°C から TiC の急激な粒成長がみられる。

焼結温度の上昇に伴い進行する過程は反応過程と焼結過程に分けられるが、反応過程と焼結過程は直接的な関係がない。反応過程には Mo の炭化、Mo および Mo_2C の結合相への溶解、Mo の TiC への拡散、TiC の結合相への溶解などがあり、また焼結過程には焼結体の緻密化と炭化物の粒成長があるが、これらの諸反応過程の顕著になる温度範囲を Table 1 に示す。Co と Ni バインダーの差による反応過程の本質的な違いはないが、Co と Ni への TiC および Mo_2C の溶解度の違いによる反応過程における諸反応の温度範囲は $50^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ 程度前後している。焼結体の緻密化は液相の発生温度に密接な関係をもち液相発生温度が低い方が緻密化の温度が低い。しかし液相発生の温度から考えて、Ni バインダーの方が TiC の溶解度が大きいのかかわらず Co バインダーに比べ炭化物の粒成長速度*3 が小さいの

Photo. 1 Microstructure of the sintered cermets (TiC-12Co-12Mo)

*1 Ni の格子定数は Mo および Ti の添加により増加するが、その増加率は Ti 添加の方が Mo 添加に比べ 10at % に対し約 0.01A 大きい⁵⁾⁶⁾。

*2 液相発生温度以上の温度では結合相中の Mo の溶解量は非常に少ないから⁷⁾、本実験の場合 TiC-Ni あるいは TiC-Co の共晶温度³⁾を三成分系の液相発生温度と考えると近似的に正しい。

*3 炭化物の粒成長は結合相への溶解析出により進行する。

Table 1. Temperature range where sintering and reaction processes of TiC-Ni-Mo and TiC-Co-Mo cermets are dominant.

Sintering and Reaction Processes	Sintering Temperature (°C)				
	700	900	1100	1300	1500
$\text{Mo} + \text{C} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$			TiC-Ni-Mo TiC-Co-Mo		
$\text{Mo} \rightarrow (\text{Ti, Mo})\text{C}$					
$\text{Mo}_2\text{C} \rightarrow (\text{Ti, Mo})\text{C}$					
$\text{Ti(Carbide)} \rightarrow \text{Ti(Binder)}$					
Generating of Liquid Phase					
Densification of Sintered Body					
Grain Growth of Carbide					

は Ni と炭化物 (TiC-Mo の固溶体相) の界面エネルギーが Co と炭化物に比べ小さいためと考えられる。また密度の大きい粒度の細かい焼結体を得る条件を考えると、Ni バインダーでは $1350^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ の間は緻密化はすでに終わり、かつ粒成長の余り進行していない範囲であるので最適焼結温度はこの間に余裕をもって定めることができる。しかし Co バインダーでは約 1400°C で緻密化が完了するが、 1400°C から粒成長がかなり進行するので最適焼結度範囲は非常に狭い。

文 献

- 1) M. Humenik and N.M. Parikh: J. Cer. Am. Soc., 39 (1956), 60.
- 2) O.W. Reen: *Modern Developments in Powder Metallurgy vol. 2*, H. Hausner, Ed., Plenum Press, New York (1966), 182.
- 3) V.N. Eremenko, Yu. V. Naidich and I.A. Lavim-enko: *Liquid-Phase Sintering, Consultants Bureau*, New York-London (1970), 37.
- 4) F. Eisenkolb: *Fortschritte der Pulvermetallurgie Band II*, Akademie-Verlag, Berlin (1963), 495.
- 5) A. Taylor and R.W. Floyd: J. Inst. Metals, 80 (1951~52), 413.
- 6) G. Grube and H. Schlecht: Z. Elektrochem., 44 (1938), 413.
- 7) D.W. Moskowitz and M. Humenik: *Modern Developments in Powder Metallurgy vol. 2*, H. Hausner, Ed., Plenum Press, New York (1966), 83.
- 8) 深津, 山家: 粉体および粉末冶金, 10 (1963), 31.

学術合同講演会概要集頒布のご案内

当協会では、さる 2 月開催の学術合同講演会の講演概要集を頒布いたしますことになりました。ご希望の方は事務局へお申し込み下さい。概要集には下記の論文が発表されております。

頒布価格 500 円 (送料 75 円)

磁性材料に関する学術講演会

1. Mn-Zn 単結晶フェライトの超仕上加工
(慶応大学) 米 津 栄, 元谷 和雄
漆原 俊夫
2. 磁性材料の機械的性質—特に弾性について—
(京都大学) 曾我 直弘
3. フェライト焼結体のクリープについて
(京都工繊大学) 西川 友三

焼結金属に関する学術講演会

1. ホットプレス・フェライトヘッドの摩耗
(松下電器産業(株)) 岡崎 千里, 広田 栄一
 2. 焼結鉄の衝撃特性
(九州大学) 徳永 洋一, 黒木 英憲
 3. 液相焼結に関する基礎理論とそれらに基づいて推察される諸現象
(早稲田大学鋳物研究所) 渡辺 悦尚
- 焼結電子材料に関する学術講演会
1. 強誘電性磁器における粒界の問題
(電々公社電気通信研究所) 和 久 茂
 2. マグネシア磁器について
(名古屋工業技術試験所) 佐野 資郎
 3. 厚膜抵抗体
(日本大学) 原留 美吉